TITLE:

量子固体VII(講義ノート)

AUTHOR(S):

長岡, 洋介

CITATION:

長岡, 洋介. 量子固体VII(講義ノート). 物性研究 1979, 32(4): 301-313

ISSUE DATE:

1979-07-20

URL:

http://hdl.handle.net/2433/89852

RIGHT:

京都大学学術情報リポジトリ KURENAI 紅

Kyoto University Research Information Repository

講義ノート

量　子　固　体　Ⅶ

京大・基研　　長　岡　洋　介

§11.　ボース固体中の zero-point vacancy（固体の超流動？）

前節で，量子固体中の空格子点の形成エネルギーϕは，空格子点の波動関数が結晶全体に広がる量子効果によって低くなることを見た。局在した空格子点を作るのに要するエネルギーをE_0，非局在化の効果による下がりをΔとすれば，

$$\phi = E_0 - \Delta \tag{11・1}$$

である。

量子効果が強いほどϕは小さくなる。もしもΔが非常に大きく

$$\Delta > E_0 \tag{11・2}$$

になったとすれば何が起こるだろうか？　このとき$\phi < 0$であるから，熱的な励起によらず絶対0度においても自発的に空格子点が形成されることになる。ϕが負で非常に大きいときには多数の空格子点が生じ，これは結局，結晶状態が不安定であることを意味するだろう。しかし，$|\phi|$がそれほど大きくなければ，結晶状態のままで幾ばくかの空格子点（ただしマクロな数）が存在する基底状態の実現する可能性がある。[1) 2)] このような空格子点は zero-point vacancy と呼ばれている。（この呼び名はほぼ確立されたと思うが，訳語として零点空格子点はまだなんとなくしっくりしない。そこで，ここでは英語のまま呼ぶことにするが，長すぎるので以下このノートではＺＰＶと略称することにしたい。）

もしこのようなＺＰＶを持つ基底状態が実現したとすれば，通常の固体と同様に周期的な結晶的な結晶構造を持ちながら，同時に流動性を持つ新しい型の固体が得られることになる。結晶でありながら流れるということ自体はそれほど目新しいことではない。通常の古典的な固体においても，熱的な励起によって原子の拡散が生じる。ＺＰＶを含

む量子固体の新しい点は，それが絶対0度においても量子力学的な運動として生じる点にある。その性質はある意味で金属に似ている。全属は結晶でありながら，その中で構成要素の一つである電子が流動性を持つのである。

ボース固体の場合には，このZPVもまたボース粒子として振舞うことは明かであろう。ZPVが格子点iとjにあるときの波動関数を$\Psi(i, j)$と書けば，ZPVの位置を入れかえて$\Psi(j, i)$としたとき，まわりの原子が位置を入れかえるがボース粒子だから波動関数は不変である。すなわち，

$$\Psi(i, j) = \Psi(j, i) \tag{11·3}$$

これは，ZPVもボース粒子であることを意味している。

$\phi < 0$のときどれだけのZPVが生じるだろうか？　ZPVはボース粒子だから，もっともエネルギーの低い$k = 0$の状態にいくつでも入り得る。したがって，どんどんZPVが生じて結局結晶は不安定になるように一見思われるが，そういうわけではない。それは，ZPV間に相互作用が働くからである。明かに，同一の格子点に2個のZPVが入ることはできない。このことはZPV間にハード・コアの斥力が働いていることを意味している。ZPVの密度が十分小さいとして，この相互作用をT行列の近似で扱ってみる。相互作用がUのとき，T行列は

$$t = \frac{U}{1 + UG} \tag{11·4}$$

と書ける。Gは2体のグリーン関数で，その大きさはバンド巾の逆数の程度である。$U \to \infty$のとき

$$t \simeq G^{-1} \simeq \Delta \tag{11·5}$$

つまり，ハード・コアの斥力が働けば，粒子は互に避けあうから，その避けあうことのために運動エネルギーの損失が生じる。この運動エネルギーの損失分が有効相互作用となるのである。したがって，ZPVの密度をn_Vとすれば，ハード・コアの斥力による1個のZPVのエネルギーの増し高は$n_V \Delta$となる。ZPVの数は

$$-|\phi| + n_V \Delta = 0$$

となるまで増加する。すなわち n_V は

$$n_V \simeq \frac{|\phi|}{\Delta} \tag{11・6}$$

の程度になる。

ZPVはボース粒子だから，低温でボース凝縮を起こす可能性がある。そうすれば，固体における超流動が期待されることになる。この問題は，松原・松田の量子格子ガス模型[3] にぴったりな例題である。格子点 i にZPVを生成・消滅させる演算子を a_i^+，a_i とすると，2個のZPVが異なる格子点にあるときボース粒子として振舞うことは前に見た通りであり，したがって交換関係は

$$[a_i, a_j] = [a_i^+, a_j^+] = [a_i, a_j^+] = 0 \quad (i \neq j) \tag{11・7}$$

である。他方，同一格子点に2個のZPVが入り得ないという性質は，a_i，a_i^+ がフェルミ粒子的な交換関係をみたすとして運動学的に取入れることができる。すなわち，

$$[a_i, a_i]_+ = [a_i^+, a_i^+]_+ = 0 \qquad [a_i, a_i^+]_+ = 1 \tag{11・8}$$

これらの交換関係は，大きさ½のスピン演算子のそれと一致する。すなわち，

$$a_i^+ \to S_i^+, \quad a_i \to S_i^- \tag{11・9}$$

と対応させればよい。格子点 i にあるZPVの数は

$$n_i = a_i^+ a_i \to S_i^+ S_i^- = S_z + \frac{1}{2} \tag{11・10}$$

と対応する。これは格子点へのZPVの配置を各格子点に局在したスピンの配向に対応させるもので，

格子点 i にZPVがある（$n_i = 1$）→格子点 i のスピンが上むき（$S_z = \frac{1}{2}$）

格子点 i に原子がある（$n_i = 0$）→格子点 i のスピンが下むき（$S_z = -\frac{1}{2}$）

の関係にある（図30）。

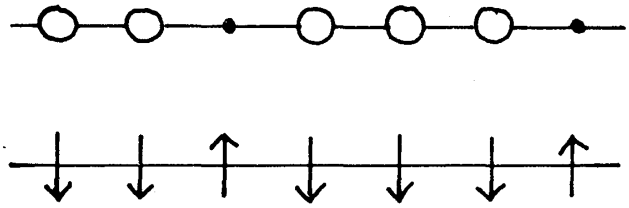


図 30　量子格子ガス模型における原子の配置とスピンの配位との対応

ZPV 間のハード・コアの相互作用は，スピンへの書きかえによってすでに取入れられた。つぎに，ZPV の格子点間の transfer を与えるハミルトニアンは

$$E_1 \sum_{(i,j)} (a_i^+ a_j + a_j^+ a_i) \tag{11・11}$$

である。 transfer は nearest neighbor の格子点の間でのみ起るものとした。$\sum(i, j)$ は nn の対についての和である。(11・11) はスピン演算子で書き直すと，

$$E_1 \sum_{(i,j)} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) = 2E_1 \sum_{(i,j)} (S_{ix} S_{jx} + S_{iy} S_{jy}) \tag{11・12}$$

と交換相互作用の形になる。ZPV の間には，ハード・コアのほかに，位置が近づいたとき直接・間接の相互作用が働くと考えられる。直接の相互作用とは原子間相互作用に由来するもので，もっとも簡単には 2 個の ZPV が離れて存在する場合と nn 格子点にある場合のボンドの数の差（離れているときは欠けた nn ボンドの数は $2z$ 個，nn 格子点にあるときは（$2z-1$）個である）から生じる。原子間相互作用が引力であれば，ZPV 間相互作用も引力になる。間接の相互作用とは，ZPV の周りに生じる格子の歪みが媒介する相互作用である。後者は長距離力になるが，簡単のため相互作用は nn 格子点間でのみ働くとすれば，その相互作用の強さを V として，ハミルトニアンは，

$$V \sum_{(i,j)} n_i n_j \to V \sum_{(i,j)} (S_{iz} + \frac{1}{2})(S_{jz} + \frac{1}{2}) \tag{11・13}$$

となる。問題を ZPV の総数が与えられたとして解くより，化学ポテンシャル μ が与えられたとして考える方が取扱いやすい。そのためハミルトニアンに付け加えるべき化学ポテンシャルの項は

$$-\mu \sum_i n_i \to -\mu \sum_i (S_{iz} + \frac{1}{2}) \tag{11・14}$$

以上をまとめると，このスピン系のハミルトニアンは，

$$H = -2J_{\perp}\sum_{(i,j)}(S_{ix}S_{jx}+S_{iy}S_{jy}) - 2J_{z}\sum_{(i,j)}S_{iz}S_{jz} - h\sum_{i}S_{iz} \tag{11・15}$$

となる。ただし，

$$J_{\perp} = -E_1, \qquad J_z = -\frac{V}{2}, \qquad h = \mu + zV \tag{11・16}$$

で，定数項は省略した。磁場が働いている異方的なハイゼンベルク模型に帰着したわけである。$E_1 < 0$，また相互作用が引力とすれば$V < 0$だから，$J_{\perp} > 0$，$J_z > 0$ すなわち強磁性的である。

ZPVの総数N_{v} が与えられているときには，

$$\sum_i n_i = N_{\mathrm{v}} \tag{11・17}$$

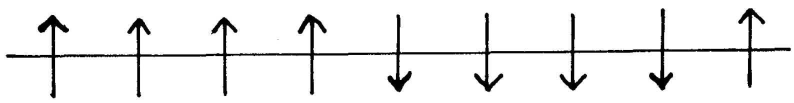
であるが，これはスピンについては，

$$\sum_i \left(S_{iz}+\frac{1}{2}\right) = N_{\mathrm{v}}, \qquad \sum_i S_{iz} = N_{\mathrm{v}} - \frac{1}{2}N \equiv M_z \tag{11・18}$$

と，全スピンのz成分に対する条件になる。

ハミルトニアン(11・15)を持つスピン系が低温でどのような状態に相転移するかは，直感的にも明かであろう。

1) $J_z > J_{\perp}$のとき，スピンはz方向に揃う方がエネルギーが低い。M_z が与えられているので全スピンが一方向に揃うわけにはゆかず，スピンが上むきに揃った領域と下むきに揃った領域とに分かれた，いわゆる磁区構造をとることになる(図31a)。



(a)

(b)

図31　スピン秩序状態(a) $J_z > J_{\perp}$，(b) $J_z < J_{\perp}$

2） $J_z < J_\perp$ のときは，相互作用からすればスピンは xy 面内に揃うのがエネルギー的にもっとも得である。しかし，M_z が与えられているため，適当な磁場がかかってスピンは傾いた状態に揃うことになる。（図31b）

これらのスピン構造をもとのZPVの問題に戻って考えると，1）の条件は，

$$|V|/2 > |E_1| \tag{11・19}$$

である。このとき，$S_{iz} = 1/2$ の空間的な領域が生じるのであるが，これは(11・10)の対応からしてZPVが空間的に凝縮することを意味している。すなわち(11・19)の条件のもとでは，ZPVはZPVとして存在し得ないのである。*)

2)の場合，xy 面内に生じた〝自発磁化〞

$$<\sum_i S_{ix,y}> \equiv M_\perp \tag{11・20}$$

がこの状態を特徴づける秩序パラメータである。z 成分 M_z は外部磁場によって生じたものであり，秩序パラメータではない。これは，ZPVの問題に戻ると，a_i をFourier変換して，

$$b_k = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_i e^{ik\cdot R_i}\ a_i \tag{11・21}$$

とおいたとき，秩序パラメータ

$$<b_0>, \quad <b_0^+> \tag{11・22}$$

が生じたことを意味している。これはボース凝縮にほかならない。

---

*) (11・19)は $\phi < 0$ の条件そのものではない。しかし，§10でのような考え方をすると，格子の歪みの効果を無視したとして，

$$\phi = pv + z(|V| - |E_1|)$$

であり，$\phi < 0$ は，

$$|V| - |E_1| < -pv/z < 0$$

となる。したがって，$\phi < 0$ のとき(11・19)もまたみたされていると考えてほぼよいであろう。格子の効果は $\phi < 0$ には有利に働くが，ZPVの相互作用としては引力を与えて(11・19)には不利に働くように思われる。この点，若干問題が残るかも知れない。

このボース凝縮の取扱いは，もっとも簡単にはスピンハミルトニアン（11・15）に対して分子場近似を行えばよい。詳細は練習問題として残し，結果のみ書くと，$n_{\mathrm{v}} \ll 1$ として転移温度は

$$T_{\mathrm{c}} = \frac{z|E_1|}{k_{\mathrm{B}}|\ln \ n_{\mathrm{v}}|} \tag{11・23}$$

と与えられる。$T=0$ における condensate の振巾は，

$$|\langle b_0 \rangle| \cong \sqrt{n_{\mathrm{v}}} \tag{11・24}$$

である。（11・23）によれば，n_{v} が相当小さくても T_{c} は比較的高温になる。

現実のボース固体，固体 ^{4}He ではＺＰＶが存在する証拠はない。むしろ，種々の実験事実は $\phi > 0$ であることを示している。したがって，固体の超流動を実際に見るには，他のボース固体の発見に期待するか，さもなければ固体 ^{4}He になんらかの方法で無理に空格子点を作り出し，準平衡状態で超流動を見る手段を考えるか，そのいずれかであろう。

ここでＺＰＶの問題からは離れるが，ボース固体の超流動にははたしてＺＰＶの存在が必要条件か，という問題がある。この問題もしばしば論ぜられているが，答はつぎのいずれかであろう。

1）ＺＰＶなしの超流動は可能であり，観測し得る可能性もある。

2）原理的には可能であるが，転移点が極端に低く観測の可能性はない。

3）原理的に不可能である。

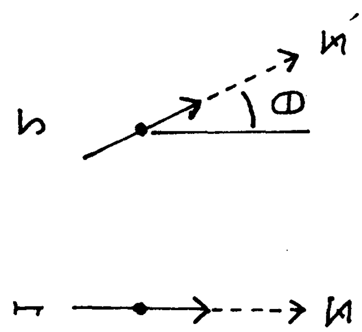
確かな証明があるわけではないが，私の考えは 3) である。議論がこの節の主題から離れるので，これ以上この問題には立入らない。

§12．フェルミ固体中の Zero-point vacancy

zero-point vacancy はフェルミ量子固体にも存在する可能性がある。実際の物質としては，^{3}He の方が ^{4}He より質量も小さく量子効果が大きいので，その点ではこの方が可能性が高いとも言える。しかし§10でも見たように，フェルミ固体の場合には核スピンの問題があって，事情はかなり複雑である。

結晶構造としては bcc の場合に限るとすれば，ボース固体の場合のようなまるまる Δ

だけのエネルギーの下がりは，核スピンが強磁性的に揃ったときにのみ生じる。これは，空格子点が核スピンを強磁性的に揃える働きを持つことを意味する。*) 一般的に，図32のように隣りあうスピンが角度θを持って傾いている場合を考える。1のスピンのむきにz軸をとり，スピンのz成分が$\pm 1/2$の状態をα，βとする。このとき，2のスピンの状態α'は，



$$\alpha' = \cos\frac{\theta}{2}\cdot\alpha + \sin\frac{\theta}{2}\cdot\beta \qquad (12\cdot1)$$

図32

である。1のα状態から2のα'状態への transfer の積分は，スピンが平行なままの場合のE_1から，α，α' の重なりの分だけ小さくなる：

$$\widetilde{E}_1(\theta) = E_1 < \alpha' | \alpha > = E_1 \cos\frac{\theta}{2} \qquad (12\cdot2)$$

このように，隣りあうスピンが平行な成分を持てば，空格子点の運動によって$\widetilde{E}_1(\theta)$に比例したエネルギーの下がりが生じる。これは，電子の磁性の場合に double exchange と言われている機構にほかならない。

ZPVが存在しないとき，フェルミ固体の基底状態はスピンが反強磁性的に order した状態であることはすでに見た。その中に1個のZPVが存在したら何が起こるであろうか？　それは，上に見たような機構で自分のまわりのスピンを強磁性的に揃えるだろう。すなわち，常磁性状態におけると同じように，磁性ポーラロンを形成することになる。簡単のため，ZPVのないときのスピン状態を単純な2副格子の反強磁性とし，ZPVを含む半径Rの領域内ではスピンは角度θをなして cant しているとしよう（図33)。この領域の外では$\theta=\pi$だから$\widetilde{E}=0$であり，ZPVは領域内に局在することになる。§10 で論じた常磁性状態における磁性ポーラロンの問題と同じように考えて，この局

*) 結晶構造が bcc(sc でもよい)のときは，空格子点が最隣接格子点を辿って結晶内を一まわりしたとき，格子点を占める原子の偶置換のみが起こる。このことから，§5 において三体置換の問題に関連して行った議論と同じようにして，空格子点がスピンを強磁性的に揃える働きを持つことを示すことができる。 hcp や fcc ではこうはならない。

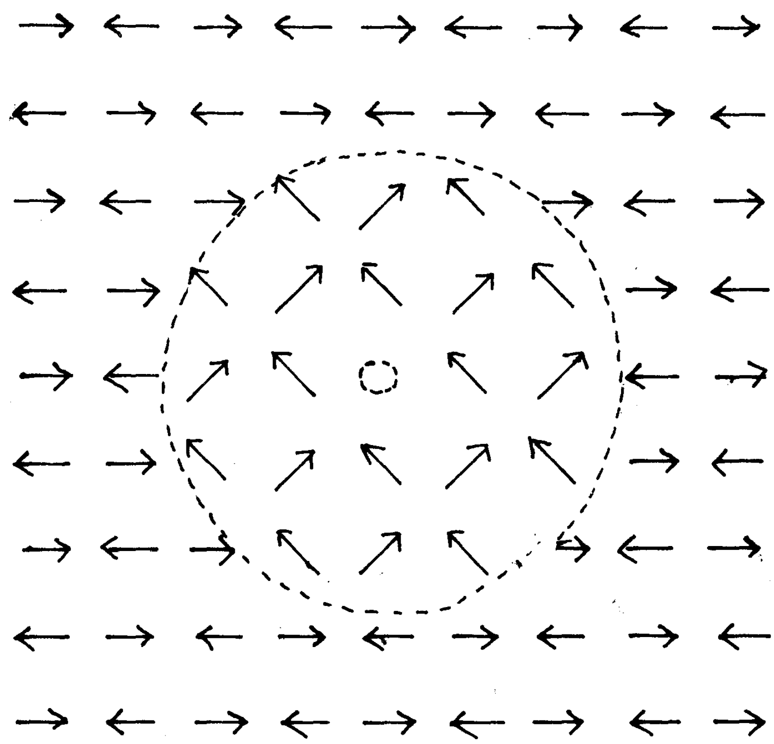


図33　反強磁性状態における空格子点の磁性ポーラロン

在したZPVのエネルギーは

$$- z \mid E_1 \mid \cos \frac{\theta}{2} \left[1 - \alpha \left(\frac{a}{R} \right)^2 \right] \qquad \alpha = O(1) \tag{12・3}$$

他方，スピンが cant したことによる交換エネルギーの損失は，

$$\left\{ \frac{1}{2} z \left| J \right| \cos \theta - \frac{1}{2} z \left| J \right| \cdot (-1) \right\} \left(\frac{R}{a} \right)^3 = z \left| J \right| \left(\frac{R}{a} \right)^3 \cos^2 \frac{\theta}{2} \tag{12・4}$$

両者を合せた磁性ポーラロンのエネルギー

$$E_{\text{polaron}} = z \left| J \right| \left(\frac{R}{a} \right)^3 \cos^2 \frac{\theta}{2} - z \left| E_1 \right| \left[1 - \alpha \left(\frac{a}{R} \right)^2 \right] \cos \frac{\theta}{2} \tag{12・5}$$

を最小にするようにRとθが決まる。Rについて最小にすると，

$$\left(\frac{R}{a} \right) = \left[\frac{2 \alpha \left| E_1 \right|}{3 \left| J \right| \cos \frac{\theta}{2}} \right]^{\frac{1}{5}} \tag{12・6}$$

$$E_{\text{polaron}} = - z \left| E_1 \right| \left[1 - \frac{3}{5} \alpha \left(\frac{3 \left| J \right| \cos \frac{\theta}{2}}{2 \alpha \left| E_1 \right|} \right)^{\frac{2}{5}} \right] \cos \frac{\theta}{2} \tag{12・7}$$

$|J| \ll |E_1|$ であれば，（12・7）を最小にするのは $\cos\frac{\theta}{2}=1$，　すなわち $\theta=0$ でポーラロンの領域内のスピンが一方向に強磁性的に揃った場合である。そのとき，

$$\left(\frac{R}{a}\right)_{\min} = \left(\frac{2\alpha|E_1|}{3|J|}\right)^{\frac{1}{5}} \tag{12・8}$$

$$E^{(\min)}_{\text{polaron}} = -z|E_1|\left[1-\frac{3}{5}\alpha\left(\frac{3|J|}{2\alpha|E_1|}\right)^{\frac{2}{5}}\right] \tag{12・9}$$

したがって，$E^{(\min)}_{\text{polaron}} + E_0 < 0$ すなわち，

$$E_0 - z|E_1| < -\frac{3}{5}\alpha z|E_1|\left(\frac{3|J|}{2\alpha|E_1|}\right)^{\frac{2}{5}} \tag{12・10}$$

のときＺＰＶが存在し得ることになる。$|J| \ll |E_1|$ であればこの左辺は小さいが，この左辺が０でないことがＺＰＶに対するスピンの効果である。$|J| \sim 10^{-3}$K，$|E_1| \sim$ 10K とすれば $R/a \sim 7$ の程度となり，定性的には〝大きいポーラロン〟ができたと考えてよい。この程度に大きければ，このポーラロンはほとんど局在してしまうと見てよい。

１個のＺＰＶが生じるには（12・10）の条件がみたされなければならないが，逆にこの条件がみたされればＺＰＶは１個と限らず，場所を変えて２個，３個と生じうることになる。２個のＺＰＶのポーラロンがあれば，それは融合して２個のＺＰＶを含む１個のポーラロンとなる方がエネルギーが低いであろう。それはつぎのように考えれば明かである。簡単のため一次元的な図をかくと，図34の（a）のように離れて存在した２個のポーラロンが，（b）のように全体の大きさを変えずに合体したとしよう。２個のＺＰＶの波動

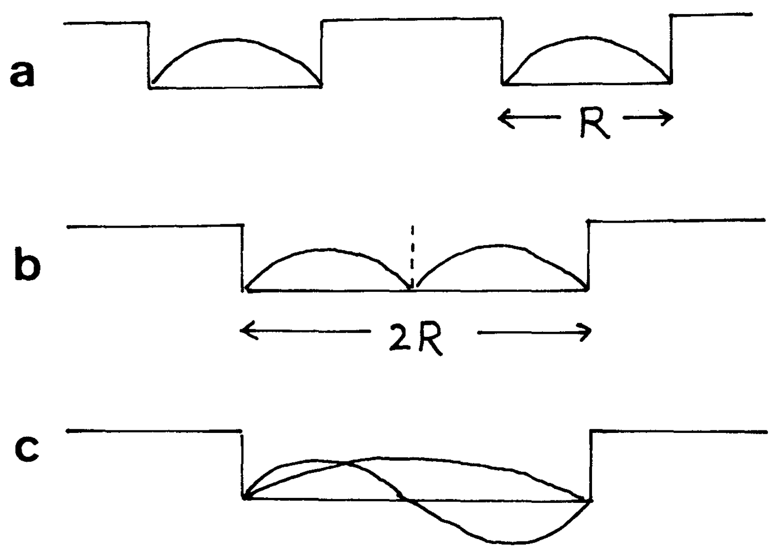


図34　磁性ポーラロンの相互作用

関数は，（b）のようにポーラロンの領域の左右に局在した波長 $2R$ の状態から，（c）のような波長 $4R$ と $2R$ の状態に変った方がエネルギーは低くなる。この段階ではポーラロン全体の大きさは変っていないから，交換エネルギーの損失分にも変化はない。したがって，ZPVのエネルギーを得した分だけエネルギーが下がったことになる。実際にはポーラロンの大きさも調節して，さらにエネルギーの低い状態に落着くことになる。同様にして，ZPVは3個でも4個でも合体して，結局結晶全体が強磁性状態になってしまう。

結晶が強磁性状態になれば，ZPVは局在したポーラロンとしてではなく，結晶全体に広がったBloch波として存在することになる。それは，基底状態では縮退したフェルミ気体となる。ZPVが存在しうるための条件は，この状態のエネルギーがZPVを含まない反強磁性状態より低いための条件として与えられる。得られる条件は（12・10）に定性的には一致するが，数係数までみるとより緩い条件となっている。存在するZPVの密度は，

$$n_v \sim \left(1 - \frac{E_0}{z\,|E_1|} \right)^{\frac{3}{2}} \qquad (12\cdot 11)$$

で与えられる。（12・10）の条件を考慮すると，ZPVはあるとすれば，

$$n_v > \beta \left| \frac{J}{E_1} \right|^{\frac{3}{5}} \quad , \qquad \beta = O(1) \qquad (12\cdot 12)$$

でなければならない。$|E_1| \sim 10\,\mathrm{K}$ ，$|J| \sim 10^{-3}\,\mathrm{K}$ とすると $n_v > 10^{-3}$ である。

以上の議論をまとめるとつぎのようになる。ZPVがもし存在するとすれば，結晶は強磁性となり，ZPVは（12・12）のような高い密度で存在しなければならない。スピンはほぼ反強磁性のままごく少数のZPVが存在することはあり得ないのである。

実際の固体 ^{3}He では，低温の相は強磁性ではないし，このように多数のZPVが存在する証拠もない。固体 ^{3}He では（12・10）の条件は成立っていないと見るべきである。しかし，もしも，

$$E_0 - z\,|E_1| < 0 \qquad (12\cdot 13)$$

が成立っていたら，強い磁場をかけてスピンを強制的に揃えることによってZPVを作

り出す可能性がある。固体 ^3He の強い磁場のもとでの状態はこのようなものだとする主張もある。[2] ZPVがあるとすれば，今のところもっとも可能性の高いのはこの強磁場下の固体 ^3He ではあろう。

バルクな固体ヘリウムにはZPVの存在を諦めたとして，界面や薄膜などの二次元的な系でZPVが存在するかも知れない。[4] また，固体の中の転位に沿ってZPVが存在するという主張もある。[5] これによって，転位の種々の性質や，固体 ^3He においてしばしば見られる低温における比熱の異常（それは§ で見たように，Greywall の実験によって intrinsic なものではないと否定された）を説明しようというのである。

Andreev と Lifshitz [1] による zero-point vacancy の可能性の指摘は，固体とは何かという問題を深く考えさせた点で重要な指摘であった。しかし，現実の物質の中にそれを見出そうという試みは，今のところ〝空振り〟の場合が多いように思われる。どうしても，あってほしいという願望の方が先に立ってしまいがちであるが，現実はそう甘くはないようだ。しかし，全く諦めてしまうのもまだ早いかも知れない。

7回に亘ったこの講義ノートも今回で終りたいと思います。若干尻切れトンボであることをお許し下さい。読んで下さる方のためには，こう長く連載せず，せいぜい3回程度にまとめるべきであったと思いますが，毎月〆切り間際にあわてて準備したため，1回分として短いものしか作ることができず，このようなことになってしまった次第です。お詫びに別刷の合本を若干用意いたしました。ご利用いただける方にはお送りいたしますので，お申出下さい。（'79.6.18. 筆者）

参 考 文 献

1) A. F. Andreév and I. M. Lifshitz, Soviet Phys. JETP **29** (1969), 1107.

2) A. F. Andreév, J. de Phys. **C6** (1978), 1257.

3) T. Matsubara and H. Matsuda, Prog. Theor. Phys. **16** (1956), 569.

4) R. A. Guyer, "Physics at Ultralow Temperatures" (Proceedings of the International Symposium at Hakone, 1977), p. 178.

5) 鈴木秀次，学会，研究会等における講演

毎回のノートの末尾に付けた文献リストはたいへんに不完全なものです。一番新しい Review としては上記の２）（ＺＰＶに関するもの）と，固体 3He の磁性に関して。

6) A. Landesman, J. de Phys. **C6** (1978), 1305.

があります。詳細はそこに載っている文献リストを参照して下さい。